

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
19 décembre 2002 (19.12.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/100942 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C08L 27/12, C08K
3/34, H01B 3/44 // (C08L 27/12, 71:02)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR02/01859

(22) Date de dépôt international : 3 juin 2002 (03.06.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
01/07532 8 juin 2001 (08.06.2001) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : ATO-
FINA [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux
(FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : BON-
NET, Anthony [FR/FR]; 26, rue des Terriers, F-27470
Serquigny (FR). FINE, Thomas [FR/FR]; 54, rue
Universelle, F-84000 Avignon (FR). MASON, James
[US/US]; 3 Mansion Court East, Birdsboro, PA 19508
(US).

(74) Mandataire : NEEL, Henry; Atofina, Département
Propriété Industrielle, Cours Michelet, La Défense 10,
F-92091 Paris La Défense Cedex (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,

HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,
YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR,
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ,
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

- relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un
brevet (règle 4.17.ii) pour les désignations suivantes AE,
AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD,
SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ,
VN, YU, ZA, ZM, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW,
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasiatique (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)
- relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv) pour US
seulement

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: FLUORINATED POLYMER COMPOSITION WITH IMPROVED FIRE RESISTANCE

(54) Titre : COMPOSITION DE POLYMERE FLUORE A TENUE AU FEU AMELIOREE

(57) Abstract: The invention concerns a fluorinated polymer composition with improved fire resistance comprising by weight, the total being 100 %: 60 to 90 % of at least a fluorinated polymer; 0.1 to 5 % of a polyether; the complement being at least an inorganic silicate filler. Said composition can be prepared by introducing polyether and the inorganic filler in the molten fluorinated polymer. The usual devices for mixing or compounding thermoplastics can be used including, for example, an extruder, a BUSS® kneader. Said composition exhibits good stability during the compounding step as well as good performance during fire resistance tests. Said composition is useful for making objects which have to be fire resistant, in particular claddings and insulants for electric or telecommunication cables. The invention also concerns said cables.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une composition de polymère fluoré à tenue au feu améliorée comprenant en poids, le total étant 100%: 60 à 90% d'au moins un polymère fluoré, 0,1 à 5% d'un polyéther, le complément étant au moins une charge inorganique à base de silicate. Cette composition peut être préparée par introduction du polyéther et de la charge inorganique dans le polymère fluoré à l'état fondu. On peut utiliser les dispositifs habituels de mélange ou de malaxage (compoundage) des thermoplastiques. Ce sont par exemple une extrudeuse, un malaxeur BUSS. Cette composition présente une bonne stabilité lors de l'étape de compoundage ainsi qu'un bon comportement lors des tests en résistance au feu. Elle est utile pour faire des objets devant résister au feu, en particulier des gainages et des isolants de câbles électriques ou de télécommunication. L'invention concerne aussi ces câbles.

WO 02/100942 A1



— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

COMPOSITION DE POLYMÈRE FLUORÉ À TENUE AU FEU AMÉLIORÉE

[Domaine de l'invention]

5

L'invention concerne une composition de polymère fluoré à tenue au feu améliorée. Par exemple le polyfluorure de vinylidène (PVDF) possède d'exceptionnelles propriétés de stabilité thermique et de tenue au feu, ce qui explique son utilisation dans le marché du bâtiment pour réaliser du gainage électrique. La norme américaine UL 910 à laquelle doivent répondre les gainages électriques est la plus contraignante au niveau mondial et le PVDF fait partie des quelques polymères à pouvoir y répondre. Cette norme correspond à un test de propagation de flamme le long de la gaine, la flamme ne doit pas se propager le long de la gaine au-delà d'une certaine valeur. De plus lors de la combustion de la gaine, une mesure d'opacité des fumées est réalisée. Ce critère est tout aussi important que la propagation de flamme. L'une des méthodes permettant d'améliorer la tenue au feu d'un polymère fluoré consiste à y incorporer des charges, cette incorporation de charges se fait en les mélangeant avec le polymère fluoré à l'état fondu. Cependant au cours de cette incorporation il peut se produire des réactions entre les charges et le polymère fluoré pouvant conduire à la libération de façon rapide d'une grande quantité d'acide fluorhydrique. La présente invention concerne une composition comprenant un polymère fluoré et des charges et qui ne présente pas ces inconvénients lors de sa préparation. De plus elle a une très bonne tenue au feu.

25

[L'art antérieur et le problème technique]

l'art antérieur a déjà décrit des compositions devant résister au feu.

30

Le brevet US 4804702 décrit une formulation de PVDF permettant de constater une chute de l'indice de fumée et une augmentation du LOI (Limiting Oxygen Index ou indice limite d'oxygène). Cette formulation est à base de kaolin à hauteur de 0,2 à 1,2 % en poids et de ZnO (réducteur de couleur) jusqu'à 5%.

Les mêmes résultats sont obtenus avec du kaolin hydraté ou calciné. La préparation de cette composition se fait en milieu fondu avec cisaillement mais en ne faisant intervenir que de faibles quantités de charges.

Le brevet EP 0709429 concerne la réalisation de mélanges PVDF/PVC et décrit plus particulièrement l'emploi d'un polymère du chlorure de vinyle comme charge en mettant en avant ses propriétés diélectriques plus intéressantes que le PVDF et, en particulier une constante diélectrique et des pertes diélectriques à haute fréquence (> à 1 MHz) moins élevées. Cependant ces polymères n'ont pas une bonne tenue au feu (inflammabilité plus élevée, dégagement de fumée important) et il est nécessaire d'y incorporer des plastifiants mais ceci diminue encore la résistance au feu et augmente la fumigénicité. Le PVDF et le PVC n'étant pas compatibles, les inventeurs décrivent l'utilisation d'un tiers corps compatibilisant. Le PVDF utilisé est un copolymère contenant 5 à 25% de CTFE ou d'HFP. Le compatibilisant utilisé est un polymère méthacrylique choisi parmi les homopolymères du méthacrylate de méthyle et ses copolymères à teneur prépondérante en méthacrylate de méthyle avec des acrylates et /ou des méthacrylates d'alkyles en C2 à C6. Il contient entre 55% et 90% en poids de méthacrylate de méthyle.

Le brevet FR 2608165 décrit des compositions ignifugées stabilisées au stockage à base de fluorure de vinylidène comprenant un molybdate de métal, caractérisées en ce qu'elles contiennent en outre comme stabilisant un alcalino-terreux. Le rapport massique entre le molybdate de métal et le carbonate de métal alcalino-terreux est de 5 à 30 parties d'alcalino-terreux pour 100 parties de molybdate de métal et le molybdate de métal est utilisé à raison de 0.05 à 2 parties en poids, exprimées en molybdène métallique, pour 100 parties de PVDF.

Ces compositions ne sont pas complètement satisfaisantes de plus elles ne sont pas faciles à préparer parce qu'au cours de l'incorporation des charges dans le polymère fluoré il peut y avoir une dégradation du polymère fluoré. Dans les deux arts antérieurs suivants on a proposé des solutions à ce problème de l'incorporation des charges.

Le brevet FR 1591996 décrit du PVDF contenant (i) du noir de carbone ou de l'oxyde chromique et (ii) de l'oxyde de Zinc. Le mélange peut contenir de 65 à 78 % en poids de PVDF, de 20 à 30 % en poids de (i) et de 2 à 5% en poids de ZnO. Parfois, un plastifiant de la famille des polyesters est utilisé. Il est enseigné dans ce brevet que la silice, le dioxyde de titane, la magnésie, l'oxyde d'antimoine, le mica accélèrent la dégradation du PVDF. Ce brevet se limite donc aux charges précitées (noir de carbone et oxyde chromique) ainsi qu'à un stabilisant l'oxyde de zinc et plus particulièrement à leur synergie.

Le brevet FR 1577758 décrit du PVDF stabilisé thermiquement par les oxydes d'un métal du deuxième groupe du système périodique jusqu'à la quatrième période. Dans cet enseignement le taux de stabilisants varie de 0,3 à 0,5% en poids.

On a maintenant trouvé qu'un polymère fluoré comprenant des charges à base de silicates et des polyethers avait une très bonne tenue au feu et était facile à préparer. L'art antérieur n'a jamais décrit de telles formulations.

[Brève description de l'invention]

La présente invention concerne une composition de polymère fluoré à tenue au feu améliorée comprenant en poids, le total étant 100% :

- 60 à 90 % d'au moins un polymère fluoré,
- 0,1 à 5 % d'un polyether,
- le complément étant au moins une charge inorganique à base de silicate.

Cette composition peut être préparée par introduction du polyether et de la charge inorganique dans le polymère fluoré à l'état fondu. On peut utiliser les dispositifs habituels de mélange ou de malaxage (compoundage) des thermoplastiques. Ce sont par exemple une extrudeuse, un malaxeur BUSS®. Cette composition présente une bonne stabilité lors de l'étape de compoundage ainsi qu'un bon comportement lors des tests en résistance au feu. Elle est utile pour faire des objets devant résister au feu, en particulier des gainages et des isolants de câbles électriques ou de telecommunication.

L'invention concerne aussi ces câbles.

[Description détaillée de l'invention]

S'agissant du polymère fluoré on désigne ainsi tout polymère ayant
5 dans sa chaîne au moins un monomère choisi parmi les composés contenant un groupe vinyle capable de s'ouvrir pour se polymériser et qui contient, directement attaché à ce groupe vinyle, au moins un atome de fluor, un groupe fluoroalkyle ou un groupe fluoroalkoxy.

A titre d'exemple de monomère on peut citer le fluorure de vinyle; le
10 fluorure de vinylidène (VF2); le trifluoroethylene (VF3); le chlorotrifluoroethylene (CTFE); le 1,2-difluoroethylene; le tétrafluoroethylene (TFE); l'hexafluoropropylene (HFP); les perfluoro(alkyl vinyl) ethers tels que le perfluoro(methyl vinyl)ether (PMVE), le perfluoro(ethyl vinyl) ether (PEVE) et le perfluoro(propyl vinyl) ether (PPVE); le perfluoro(1,3 -dioxole); le perfluoro(2,2-
15 dimethyl- 1,3 -dioxole) (PDD); le produit de formule $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{X}$ dans laquelle X est SO_2F , CO_2H , CH_2OH , CH_2OCN ou $\text{CH}_2\text{OPO}_3\text{H}$; le produit de formule $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$; le produit de formule $\text{F}(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ dans laquelle n est 1, 2, 3, 4 or 5; le produit de formule $\text{R}_1\text{CH}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ dans laquelle R1 est l'hydrogene ou
20 $\text{F}(\text{CF}_2)_z$ et z vaut 1, 2, 3 ou 4; le produit de formule $\text{R}_3\text{OCF}=\text{CH}_2$ dans laquelle R3 est $\text{F}(\text{CF}_2)_z$ - et z est 1, 2, 3 or 4; le perfluorobutyl ethylene (PFBE); le 3,3,3-trifluoropropene et le 2-trifluoromethyl-3,3,3-trifluoro- 1 -propene.

Le fluoropolymère peut comprendre un homopolymère ou un copolymère, il peut aussi comprendre des monomères non fluorés tels que
25 l'éthylène. Avantageusement le fluoropolymère est du PVDF homopolymère ou copolymère contenant au moins 60% en poids de VF2, le comonomère éventuel est choisi parmi les monomères fluorés cités plus hauts et est avantageusement le HFP. Le fluoropolymère peut contenir des plastifiants ou des additifs, comme par exemple un plastifiant bien connu le dibutyle sébaçate.
30 On ne sortirait pas du cadre de l'invention en utilisant un mélange de deux ou plusieurs polymères fluorés.

S'agissant du polyether on désigne ainsi des oligomères ou des polymères ayant des motifs oxyde d'alkylène. On peut citer à titre d'exemple le poly(oxyéthylène)glycol appelé communément polyéthylène glycol (PEG), avantageusement la masse \overline{Mn} est comprise entre 400 et 15000 g/mole et la température de fusion comprise entre 50 et 80°C. A titre d'exemple de PEG on peut citer le PLURIOL E® de la société BASF ou le POLYGLYKOL® 1500 de la société CLARIANT. On ne sortirait pas du cadre de l'invention en utilisant un mélange de deux ou plusieurs polyethers.

S'agissant de la charge inorganique à base de silicate on peut citer les alumino-silicate, ou les silicates de magnésium. Parmi les alumino-silicate on citera le kaolin et le mica, parmi les silicates de magnésium on peut citer le talc. On ne sortirait pas du cadre de l'invention en utilisant un mélange de deux ou plusieurs charges inorganiques.

Selon une forme avantageuse de l'invention une partie de cette charge à base de silicate peut être remplacée par du trioxyde d'antimoine. la proportion de trioxyde d'antimoine peut être de 5 à 30% en poids de la masse totale de la charge inorganique.

Avantageusement les proportions de polymère fluoré sont de 75 à 85 %.

Avantageusement les proportions de polyether sont de 0,5 à 2 %.

[Exemples]

Tous les exemples sont regroupés sur le tableau 1 afin de faciliter la lecture et l'analyse des résultats. Trois paramètres sont importants à retenir, i) la couleur et l'aspect du produit après un cisaillement à l'état fondu, avec un changement possible de couleur et d'aspect et la présence de bulles significatives d'une libération de volatiles, ii) l'aire spécifique d'extinction, iii) la chaleur de combustion.

Préparation des compositions:

Préparation des compositions sur extrudeuse bi-vis Brabender® DSK :
L'extrudeuse utilisée est une double vis DSK 42/5. Cette extrudeuse est de type
contra-rotative et présentent une longueur de 105 mm. La vitesse maximum est
de 90 tr/min et le couple maximum est de 200 N.m. Les différents mélanges ont
5 été réalisés à une température de 200°C, à 40 tr/min.

Préparation des compositions sur Malaxeur Brabender® : Le
plastographe Brabender est constitué d'un moteur dynamométrique et d'une
boite de vitesse. La chambre de malaxage présente un volume de 60 cm³. Deux
rotors tournant en sens inverse assurent le malaxage du matériau à l'état fondu.
10 Les mélanges ont été réalisés à 230°C, à 80 tr/min pendant 5 minutes.

Mesures au cône calorimètre :

Les mesures sont réalisées suivant la norme ASTM E 1354. Le cône
calorimètre se compose de 5 éléments principaux. Un four tronconique et son
15 circuit de régulation, un support d'échantillon monté sur une cellule de pesée,
une hotte munie d'un ventilateur pour capter les produits de combustion, un
banc d'analyse de gaz et un laser pour mesurer l'opacité des fumées. Les
valeurs reportées dans le tableau sont :

L'aire spécifique d'extinction qui est obtenue en mesurant l'extinction
20 d'un faisceau laser projeté à travers la veine gazeuse est une mesure du
« pouvoir obscurissant » des fumées générées par la combustion de
l'échantillon. Cette mesure s'exprime en m² par masse de produit restant à
l'instant t. Cette valeur doit être la plus faible possible (plus elle est faible moins
les fumées sont opaques).

25 **La chaleur de combustion efficace** représente l'énergie calorifique
totale par unité de masse qui peut être dégagée par la combustion complète du
matériau (pouvoir calorifique inférieur). Cette valeur s'exprime en kJ/g
d'échantillon. Cette valeur doit être la plus faible possible (plus elle est faible
meilleure est la résistance au feu).

30 Tous les échantillons testés présentent deux phases de combustion. Une
première phase correspondant à la vitesse de perte de masse la plus
importante et à la génération de pratiquement toute la quantité de fumée et

d'énergie et la deuxième phase qui ne produit quasiment aucune fumée et ne libère pratiquement pas d'énergie. Les valeurs données dans le tableau suivant sont les valeurs de la première phase. Sur la figure 1 est présentée une courbe typique du Kynar® 2950-05 donnant l'évolution de la perte de masse au cours

5 d'une mesure au cône calorimètre suivant la norme ASTM E 1354.

Dans tous les exemples on utilise Le Kynar® 2950-05 qui est un copolymère VF2/ HFP à 17 % en poids de HFP. Ce polymère de la société ATOFINA présente un MFI à 230°C sous 5 kg de 10 gr/10 minutes.

Le polyether utilisé est un PEG de masse molaire 1500 gr/mole, de température

10 de fusion environ 55°C se présentant sous forme d'écaille Ce PEG est commercialisé sous le nom POLYGLYKOL® 1500 de la société CLARIANT

Tableau 1

| NOM DE LA CHARGE | % CHARGE EN POIDS | NOM COMMERCIAL | METHODE DE MISE EN ŒUVRE | TEMPERATURE | PEG | COULEUR ET ASPECT | AIRE SPECIFIQUE D'EXTINCTION M ² /KG | CHALEUR DE COMBUSTION KJ/GR |
|------------------|-------------------|-----------------------|--------------------------|-------------|----------|------------------------------|---|-----------------------------|
| pas de charge | 0 | | Extrudeuse bi-vis | 200 | non | blanche | 74.7 | 3 |
| Kaolin | 20 | Sialite | Malaxeur Brabender | 230 | non | marron+bulles de dégradation | 16.4 | 1.7 |
| Kaolin | 20 | Polestar | Malaxeur Brabender | 230 | non | marron+bulles de dégradation | 38.9 | 2 |
| Talc | 20 | Steamic 00S | Extrudeuse bi-vis | 200 | non | marron+bulles de dégradation | 16.3 | 2 |
| Talc | 20 | Steamic 00S | Extrudeuse bi-vis | 200 | oui (1%) | gris \ blanc | 19.6 | 1.8 |
| Mica | 20 | Mica 325 Mesh de CMMP | Malaxeur Brabender | 230 | non | marron+bulles de dégradation | 34.4 | 1.5 |

REVENDEICATIONS

1 Composition de polymère fluoré à tenue au feu améliorée
comprenant en poids, le total étant 100% :

- 5
- 60 à 90 % d'au moins un polymère fluoré,
 - 0,1 à 5 % d'un polyether,
 - le complément étant au moins une charge inorganique à base de silicate.

2 Composition selon la revendication 1 dans laquelle le polymère
10 fluoré est un PVDF homopolymère ou copolymère.

3 Composition selon l'une quelconque des revendications
précédentes dans laquelle le polyether est un PEG de masse \overline{Mn} comprise
entre 400 et 15000 g/mole.

15

4 Composition selon l'une quelconque de revendications
précédentes dans laquelle la charge inorganique est choisie parmi les alu-
minosilicate et les silicates de magnésium.

20 5 Composition selon la revendication 4 dans laquelle la charge
inorganique est choisie parmi le kaolin, le talc et le mica.

6 Composition selon l'une quelconque des revendications
précédentes dans laquelle une partie de la charge inorganique est remplacée
25 par du trioxyde d'antimoine.

7 Composition selon la revendication 6 dans laquelle la proportion
de trioxyde d'antimoine peut être de 5 à 30% en poids de la masse totale de la
charge inorganique.

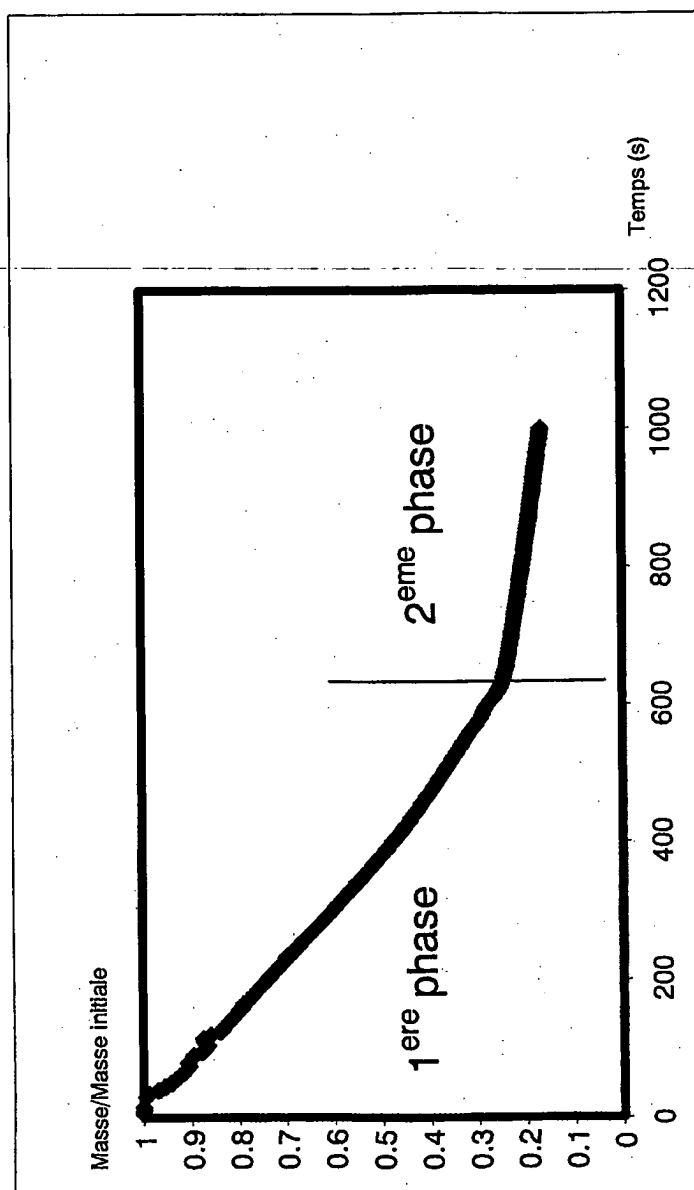
30

8 Composition selon l'une quelconque de revendications précédentes dans laquelle les proportions de polymère fluoré sont de 75 à 85 %.

5 9 Composition selon l'une quelconque de revendications précédentes dans laquelle les proportions de polyether sont de 0,5 à 2 %.

10 10 Câbles électriques ou de telecommunication ayant un isolant et/ou une gaine constituée d'une composition selon l'une quelconque des revendications précédentes.

1/1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 02/01859

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08L27/12 C08K3/34 H01B3/44 //(C08L27/12,71:02) | | |
|---|--|--|
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08K C08L H01B | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ, EPO-Internal | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| Y | US 4 804 702 A (BARTOSZEK EDWARD J) 14 February 1989 (1989-02-14) cited in the application claims; examples 26,27 | 1-10 |
| Y | US 5 552 199 A (BLONG THOMAS J ET AL) 3 September 1996 (1996-09-03) column 4, line 52 -column 5, line 36; claims; examples 1-4,9-13 | 1-10 |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. | | |
| * Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family | | |
| Date of the actual completion of the international search 30 September 2002 | | Date of mailing of the international search report 10/10/2002 |
| Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 | | Authorized officer DE LOS ARCOS, E |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

ional Application No

PCT/FR 02/01859

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US 4804702 | A | 14-02-1989 | CA 1297220 A1 | 10-03-1992 |
| | | | DE 3766867 D1 | 07-02-1991 |
| | | | DK 148391 A ,B, | 20-08-1991 |
| | | | DK 167087 A ,B, | 03-10-1987 |
| | | | EP 0240675 A1 | 14-10-1987 |
| | | | JP 2092973 C | 18-09-1996 |
| | | | JP 7118226 B | 18-12-1995 |
| | | | JP 62249307 A | 30-10-1987 |
| | | | US 4881794 A | 21-11-1989 |
| US 5552199 | A | 03-09-1996 | CA 2197215 A1 | 14-03-1996 |
| | | | CN 1166847 A | 03-12-1997 |
| | | | DE 69519305 D1 | 07-12-2000 |
| | | | DE 69519305 T2 | 22-02-2001 |
| | | | EP 0778861 A1 | 18-06-1997 |
| | | | JP 10510561 T | 13-10-1998 |
| | | | WO 9607695 A1 | 14-03-1996 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

ide internationale No
PCT/FR 02/01859

| | | |
|--|---|--|
| A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 C08L27/12 C08K3/34 H01B3/44 //(C08L27/12,71:02) | | |
| Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB | | |
| B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 C08K C08L H01B | | |
| Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche | | |
| Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ, EPO-Internal | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | |
| Catégorie ° | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
| Y | US 4 804 702 A (BARTOSZEK EDWARD J) 14 février 1989 (1989-02-14) cité dans la demande revendications; exemples 26,27 --- | 1-10 |
| Y | US 5 552 199 A (BLONG THOMAS J ET AL) 3 septembre 1996 (1996-09-03) colonne 4, ligne 52 -colonne 5, ligne 36; revendications; exemples 1-4,9-13 ----- | 1-10 |
| <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents </div> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe </div> </div> | | |
| <div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>° Catégories spéciales de documents cités:</p> <p>*A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>*E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>*L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>*O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>*P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>*T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>*X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>*Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>*Z* document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div> | | |
| Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée <div style="text-align: center; font-weight: bold;">30 septembre 2002</div> | | Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <div style="text-align: center; font-weight: bold;">10/10/2002</div> |
| Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 | | Fonctionnaire autorisé <div style="text-align: center; font-weight: bold;">DE LOS ARCOS, E</div> |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs : membres de familles de brevets

C de Internationale No
PCT/FR 02/01859

| Document brevet cité au rapport de recherche | | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|---|------------------------|---|------------------------|
| US 4804702 | A | 14-02-1989 | CA 1297220 A1 | 10-03-1992 |
| | | | DE 3766867 D1 | 07-02-1991 |
| | | | DK 148391 A ,B, | 20-08-1991 |
| | | | DK 167087 A ,B, | 03-10-1987 |
| | | | EP 0240675 A1 | 14-10-1987 |
| | | | JP 2092973 C | 18-09-1996 |
| | | | JP 7118226 B | 18-12-1995 |
| | | | JP 62249307 A | 30-10-1987 |
| | | | US 4881794 A | 21-11-1989 |
| US 5552199 | A | 03-09-1996 | CA 2197215 A1 | 14-03-1996 |
| | | | CN 1166847 A | 03-12-1997 |
| | | | DE 69519305 D1 | 07-12-2000 |
| | | | DE --- 69519305 T2 | 22-02-2001 |
| | | | EP 0778861 A1 | 18-06-1997 |
| | | | JP 10510561 T | 13-10-1998 |
| | | | WO 9607695 A1 | 14-03-1996 |